

550287

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 10 月 28 日 (28.10.2004)

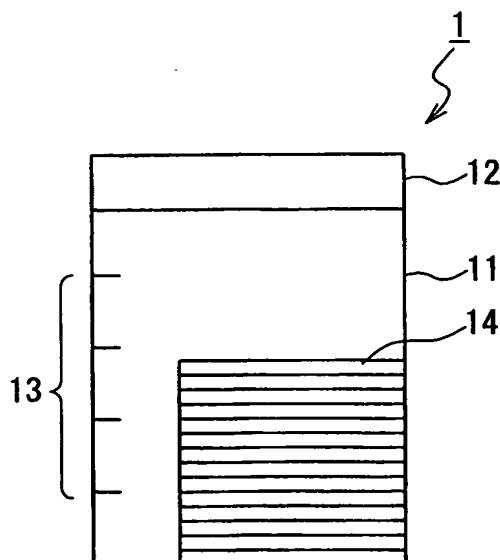
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/092720 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G01N 27/28, 27/327, 21/78, 21/77 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004150
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-083440 2003 年 3 月 25 日 (25.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): アークレイ株式会社 (ARKRAY, INC.) [JP/JP]; 〒6018045 京都府京都市南区東九条西明田町57番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 山岡 秀亮 (YAMAOKA, Hideaki).
- (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋1丁目8番30号OAPタワー26階 Osaka (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SENSOR-RECEIVING CONTAINER

(54) 発明の名称: センサ収納容器



(57) Abstract: A sensor-receiving container, from the outside of which a sensor can be checked. A container (1) receives a sensor (14) having an oxidation-reduction enzyme for oxidizing or reducing an object to be analyzed, a mediator as the medium for giving and receiving of electrons by an oxidation-reduction reaction, and detecting means for detecting the oxidation-reduction reaction. The whole or part of the container (1) is made transparent or semitransparent so that the sensor can be checked from the outside. The container (1) can be composed of a container body (11) and a lid (12), and the container body (11) can have a scale (13). It is preferable that the sensor preferably use a rutenium metal complex as the mediator.

(57) 要約: 外部からセンサが確認可能な、センサ収納容器を提供する。分析対象物を酸化若しくは還元させる酸化還元酵素と、酸化還元による電子の授受を媒介するメディエータと、前記酸化還元反応を検出する検出手段とを有するセンサ14を収納するための容器1であって、前記容器1の全部若しくは一部を透明若しくは半透明とし、前記容器外部から前記センサを確認可能にする。この容器1は、容器本体11と蓋12とから構成されていてもよく、容器本体11には目盛13があってもよい。前記センサとしては、ルテニウム金属錯体をメディエータとして使用したものが好ましい。

WO 2004/092720 A1

明 細 書

センサ収納容器

技術分野

本発明は、酸化還元反応により分析対象物を分析するためのセン
5 サを収納するセンサ収納容器に関する。

背景技術

従来、グルコース、コレステロール等の生体成分を分析するため
に、センサが汎用されている。例えば、グルコースセンサは、糖尿
10 病患者の血糖値の自己管理に使用されている。グルコースセンサは、
基板の上に作用極および参照極が形成され、この上にグルコースオ
キシダーゼおよびフェリシアン化カリウム等の試薬が配置された電
極センサが一般的である。この電極センサを測定器にセットし、糖
尿病患者が自己採血した血液を前記試薬部に付着させると、グルコ
15 ースオキシダーゼによって、前記血液中のグルコースが酸化される
ことで電子の授受が起こり、これによる電流値の変化を前記一對の
電極で捕らえ、その電流値の変化を前記測定器で測定して血糖値に
換算して表示する。前記フェリシアン化カリウムは、酸化還元反応
の電子の授受を媒介するものでメディエータと呼ばれ、この物質が
20 電極との電子授受を行う。この電極とメディエータとの電子の授受
の速度が速いため、その結果、測定速度も速まる。また、前記セン
サは、複数個で容器に収容されており、使用時に取り出される。

しかしながら、前記センサの容器は、不透明であり、外からセン
サの数量を把握できないため、センサの数量を確認するためには容

器を開封しなければならず不便である。また確認のたびにセンサが外気に触れ、空気による酸化や湿気によりセンサが劣化するという問題があった。

5 発明の開示

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、容器を開封することなくセンサの数量が外部から確認可能なセンサ収納容器の提供を、その目的とする。

10 前記目的を達成するために、本発明の容器は、センサを収納するためのセンサ容器であって、その一部若しくは全部が透明若しくは半透明である容器である。

本発明のセンサ収納容器によれば、外部からセンサの残量等を確認することができ便利であり、かつ、確認のたびに容器を開封することがないため、センサの劣化も抑制することができる。

15

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の容器の一例の構成図である。

図 2 は、本発明の容器のその他の例の構成図である。

図 3 は、電極センサの構成の一例を示す断面図である。

20 図 4 は、比色センサの構成の一例を示す断面図である。

図 5 A および図 5 B は、それぞれ、本発明の容器のその他の構成の斜視図と断面図である。

発明を実施するための最良の形態

25 本発明の容器において、収納されるセンサの種類は特に制限されず、耐光性があるものであっても、耐光性がないものであっても、

いずれでもよい。耐光性があるセンサを収納する場合、透明若しくは半透明部分は、容器のどの部分に形成してもよい。

なお、本発明において、透明若しくは半透明とは、外部からセンサを確認可能なものをいう。

5

本発明の容器において、収納するセンサが、耐光性が無い場合、容器の底部のみが透明若しくは半透明であることが好ましい。このようにすれば、センサの確認のときのみ、底部からセンサを見ることができ、その他の時は、光の侵入を遮断できるため、センサの劣化をより防止できる。

10

また、本発明の容器において、前記センサの数量を測定するための目盛を有することが好ましい。目盛があれば、センサの数量が、正確にわかるからである。なお、容器の底部のみが透明若しくは半透明である場合は、底部に目盛を有していることがより好ましい。本発明の容器は、容器本体と蓋とから構成されていてもよい。

15

本発明の容器の材質は特に制限されないが、容器の半透明若しくは透明である部分には、半透明若しくは透明な材質を使用する。半透明の材質としては、例えば、ペークライト、フェノール樹脂、ポリエチレン、ポリスルホン、ポリカーボネート、ABS樹脂、ポリプロピレン、塩化ビニル、エポキシ樹脂等があり、このなかで、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニルが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレンが特に好ましい。また、後述の透明材質に、例えば、顔料等の添加剤を加えることにより半透明に加工することもできる。前記透明材質としては、例えば、アクリル樹脂、ポリカー

20

25

ポネート、ポリスルホン、ABS樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル、エポキシ樹脂等があり、このなかで、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニルが好ましく、特に好ましいのはポリプロピレンである。

- 5 また、前記透明材質に、紫外線吸収剤を添加してもよい。前記紫外線吸収剤としては、例えば、2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)5クロロベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3'-5-ジ-*t*-ブチルフェニル)5クロロベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-*n*-オクトキシ-ベンゾフェノン、サリチル酸フェニル等があげられる。
- 10

なお、本発明において、透明若しくは半透明の材質とは、その素材を通して外部からセンサを確認可能なものをいう。

- 本発明の容器において、透明若しくは半透明の部分が着色されて
- 15 いてもよく、着色の色は、例えば、黒、グレー、ブラウン、青、緑、赤、黄、白があげられ、好ましくは黒、グレー、ブラウン、青、黄であり、より好ましくは黒、グレー、ブラウンである。このように着色することにより、耐光性に乏しいセンサの劣化を防止することが可能となる。

- 20 本発明の容器において、透明若しくは半透明以外の部分の材質は、特に制限されず、例えば、上述の透明若しくは半透明の材質を使用でき、例えば、ペークライト、フェノール樹脂、ポリエチレン、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリスルホン、ABS樹脂、ポリプロピレン、塩化ビニル、エポキシ樹脂等が使用できる。

25

本発明の容器の形状は、特に制限されず、例えば、直方体形状、

立方体形状、円柱形状、楕円柱形状等があり、センサの形状や大きさ等の諸条件により適宜決定される。本発明の容器のサイズも特に制限されず、センサの形状や大きさ等の諸条件により適宜決定される。例えば、容器の形状が直方体形状の場合、その大きさは、例えば、縦 15 mm ~ 50 mm × 横 15 mm ~ 50 mm × 高さ 30 mm ~ 100 mm であり、好ましくは、縦 20 mm ~ 40 mm × 横 20 mm ~ 40 mm × 高さ 40 mm ~ 80 mm であり、より好ましくは、縦 30 mm ~ 35 mm × 横 30 mm ~ 35 mm × 高さ 45 mm ~ 55 mm である。

10

本発明の容器の一例を、図 1 に示す。図示のように、このセンサ収納容器 1 は、容器本体 11 と蓋 12 とから構成され、前記容器本体 11 全体が半透明若しくは透明である。また、前記容器本体 11 側面には、高さ方向に目盛 13 がある。図中の 14 は、収納された複数のセンサを示す。また、目盛を容器底部につけた例を図 2 に示す。図示のように、このセンサ収納容器 2 は、容器本体 21 と蓋 22 とから構成され、前記容器本体 21 全体が透明若しくは半透明である。また、前記容器本体 21 の底部に目盛がある。この容器では、センサの数量を確認する場合は、容器を横にすればよい。図 2 において、24 は、収納された複数のセンサを示す。

20

本発明の容器のその他の例を、図 5 の斜視図（同図上）および断面図（同図下）に示す。図示のように、この容器 5 は、容器本体 51（透明若しくは半透明）と、上蓋 52 と、底蓋 54 とから構成されている。容器本体 51 の上部には、円状開口 53 が設けられており、上蓋 53 の円環状突起部と嵌合可能となっている。また、容器

25

本体 5 1 底部は、その全体が開口しており、底蓋 5 4 によって、閉口されている。この容器 5 においても、センサの数量を確認するための目盛を設けてもよい。このような形状の容器の大きさは、特に制限されず、例えば、幅 1 5 mm ~ 5 0 mm × 長さ 1 5 mm ~ 5 0 mm × 高さ 3 0 mm ~ 1 0 0 mm であり、好ましくは、幅 2 0 mm ~ 4 0 mm × 長さ 2 0 mm ~ 4 0 mm × 高さ 4 0 mm ~ 8 0 mm であり、より好ましくは、幅 3 0 mm ~ 3 5 mm × 長さ 3 0 mm ~ 3 5 mm × 高さ 4 5 mm ~ 5 5 mm である。

- 10 本発明の容器の製造方法は、特に制限されず、例えば、以下に示すように作製できる。例えば、底部のみが透明の容器を作製する方法としては、遮光性の顔料により着色した胴部と透明若しくは半透明の底部とを、それぞれ別部品として射出成形により作製し、それらを接着する方法、胴部と底部とを射出成形により 2 色成形し、その成形物を 2 軸延伸ブロー成形等により成形する方法、全体が透明若しくは半透明の容器を作製し、そして着色したシュリンクフィルムを底部以外に貼り付ける方法等があげられる。前記接着方法は、特に制限されないが、例えば、超音波溶着、熱溶着、接着剤、溶剤等により行うことができ、この中でも超音波溶着が好ましい。また、
15 前記シュリンクフィルムの材質は、特に制限されず、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニルが使用できる。

つぎに、本発明に収納されるセンサの一例について説明する。

- 25 本発明の容器に収納されるセンサは、例えば、酸化還元酵素と、酸化還元による電子の授受を媒介するメディエータと、前記酸化還

元反応を検出する検出手段とを有する。

前記センサは、光に対する耐性（耐光性）を有することが好ましい。このセンサに光に対する耐性を付与するための具体的手段としては、例えば、メディエータとして、耐光性遷移金属錯体を使用することや、センサの構成材料として遮光性材料を用いることがあげられる。前記耐光性遷移金属錯体としては、例えば、銅錯体、鉄錯体、ルテニウム錯体およびオスミウム錯体があるが、このなかでも、ルテニウム錯体が好ましい。以下、銅錯体、鉄錯体、ルテニウム錯体およびオスミウム錯体について、具体的に説明する。なお、以下の錯体は、市販品を使用できるし、従来公知の方法で自家調製してもよい。

（銅錯体）

銅錯体は、酵素からの電子伝達により、例えば、青色（ Cu^{2+} ）から赤褐色（ Cu^+ ）に色調が変化する。銅錯体の配位子としては、例えば、ピピリジン、イミダゾール、アミノ酸、フェナントロリン、エチレンジアミン等の含窒素配位子があげられる。前記ピピリジン、イミダゾール、アミノ酸、エチレンジアミン、フェナントロリンを組み合わせることで混合配位子としてもよい。

配位子がピピリジンの場合、その配位数は、4若しくは6であるが、安定性から見地から、ピピリジンは2個配位させることが好ましい。ピピリジンは、置換してなくても良いし、置換基を導入してもよい。置換基を導入することにより、例えば、溶解度や酸化還元電位等を調整することが可能となる。置換位置としては、4、4'位および5、5'位がある。前記置換基は、例えば、メチル基、エチ

ル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基、アミノ基等のアミン基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシル基、カルボキシル基および臭素、塩素、ヨウ素などのハロゲン基がある。

ピピリジン銅錯体の例としては、例えば、 $[\text{Cu}(\text{bipyridine})_2]$ 、 $[\text{Cu}(4,4' - \text{dimethyl}-2,2' - \text{bipyridine})_2]$ 、 $[\text{Cu}(4,4' - \text{diphenyl}-2,2' - \text{bipyridine})_2]$ 、 $[\text{Cu}(4,4' - \text{diamino}-2,2' - \text{bipyridine})_2]$ 、 $[\text{Cu}(4,4' - \text{dihydroxy}-2,2' - \text{bipyridine})_2]$ 、 $[\text{Cu}(4,4' - \text{dicarboxy}-2,2' - \text{bipyridine})_2]$ 、 $[\text{Cu}(4,4' - \text{dibromo}-2,2' - \text{bipyridine})_2]$ 、 $[\text{Cu}(5,5' - \text{dimethyl}-2,2' - \text{bipyridine})_2]$ 、 $[\text{Cu}(5,5' - \text{diphenyl}-2,2' - \text{bipyridine})_2]$ 、 $[\text{Cu}(5,5' - \text{diamino}-2,2' - \text{bipyridine})_2]$ 、 $[\text{Cu}(5,5' - \text{dihydroxy}-2,2' - \text{bipyridine})_2]$ 、 $[\text{Cu}(5,5' - \text{dicarboxy}-2,2' - \text{bipyridine})_2]$ 、 $[\text{Cu}(5,5' - \text{dibromo}-2,2' - \text{bipyridine})_2]$ 、 $[\text{Cu}(\text{bipyridine})_3]$ 、 $[\text{Cu}(4,4' - \text{dimethyl}-2,2' - \text{bipyridine})_3]$ 、 $[\text{Cu}(4,4' - \text{diphenyl}-2,2' - \text{bipyridine})_3]$ 、 $[\text{Cu}(4,4' - \text{diamino}-2,2' - \text{bipyridine})_3]$ 、 $[\text{Cu}(4,4' - \text{dihydroxy}-2,2' - \text{bipyridine})_3]$ 、 $[\text{Cu}(4,4' - \text{dicarboxy}-2,2' - \text{bipyridine})_3]$ 、 $[\text{Cu}(4,4' - \text{dibromo}-2,2' - \text{bipyridine})_3]$ 、 $[\text{Cu}(5,5' - \text{dimethyl}-2,2' - \text{bipyridine})_3]$ 、 $[\text{Cu}(5,5' - \text{diphenyl}-2,2' - \text{bipyridine})_3]$ 、 $[\text{Cu}(5,5' - \text{diamino}-2,2' - \text{bipyridine})_3]$ 、 $[\text{Cu}(5,5' - \text{dihydroxy}-2,2' - \text{bipyridine})_3]$ 、 $[\text{Cu}(5,5' - \text{dicarboxy}-2,2' - \text{bipyridine})_3]$ 、 $[\text{Cu}(5,5' - \text{dibromo}-2,2' - \text{bipyridine})_3]$ 等がある。

配位子がイミダゾールの場合、その配位数は、4である。イミダゾールは、置換してなくても良いし、置換基を導入してもよい。置換基を導入することにより、例えば、溶解度や酸化還元電位等を調整することが可能となる。置換位置としては、2位、4位および5位がある。前記置換基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル

基等のアルキル基、フェニル基、アミノ基等のアミン基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、カルボキシ基および臭素、塩素、ヨウ素などのハロゲン基がある。

イミダゾール銅錯体の例としては、例えば、 $[\text{Cu}(\text{imidazole})_4]$ 、 $[\text{Cu}(4\text{-methyl-imidazole})_4]$ 、 $[\text{Cu}(4\text{-phenyl-imidazole})_4]$ 、 $[\text{Cu}(4\text{-amino-imidazole})_4]$ 、 $[\text{Cu}(4\text{-hydroxy-imidazole})_4]$ 、 $[\text{Cu}(4\text{-carboxy-imidazole})_4]$ 、 $[\text{Cu}(4\text{-bromo-imidazole})_4]$ 等がある。

前記アミノ酸としては、例えば、アルギニン (L-Arg) がある。アルギニン銅錯体は、溶解性が高いという利点を持つ。また、混合配位子として、例えば、ピピリジンとイミダゾールとの組み合わせ、ピピリジンとアミノ酸との組み合わせがあり、具体例としては、 $[\text{Cu}(\text{imidazole})_2(\text{bipyridine})]$ 、 $[\text{Cu}(\text{L-Arg})_2(\text{bipyridine})]$ がある。混合配位子を用いると銅錯体に様々な性質を付与でき、例えば、アルギニンを用いると錯体の溶解性が向上する。

15

(鉄錯体)

鉄錯体は、酵素からの電子伝達により、例えば、黄色系 (Fe^{3+}) から赤色系 (Fe^{2+}) に色調が変化する。鉄錯体の配位子としては、例えば、ピピリジン、イミダゾール、アミノ酸、フェナントロリン、エチレンジアミン等の含窒素配位子があげられる。前記ピピリジン、イミダゾール、アミノ酸、フェナントロリン、エチレンジアミンを組み合わせると混合配位子としてもよい。

20

配位子がピピリジンの場合、その配位数は、6 である。ピピリジンは、置換してなくても良いし、置換基を導入してもよい。置換基を導入することにより、例えば、溶解度や酸化還元電位等を調整す

25

ることが可能となる。置換位置としては、4、4' 位および5、5' 位がある。前記置換基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基、アミノ基等のアミン基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、カルボキシ基および臭素、塩素、ヨウ素などハロゲン基がある。

ビピリジン鉄錯体の例としては、例えば、 $[\text{Fe}(\text{bipyridine})_3]$ 、 $[\text{Fe}(4,4' - \text{dimethyl-2,2'-bipyridine})_3]$ 、 $[\text{Fe}(4,4' - \text{diphenyl-2,2'-bipyridine})_3]$ 、 $[\text{Fe}(4,4' - \text{diamino-2,2'-bipyridine})_3]$ 、 $[\text{Fe}(4,4' - \text{dihydroxy-2,2'-bipyridine})_3]$ 、 $[\text{Fe}(4,4' - \text{dicarboxy-2,2'-bipyridine})_3]$ 、 $[\text{Fe}(4,4' - \text{dibromo-2,2'-bipyridine})_3]$ 、 $[\text{Fe}(5,5' - \text{dimethyl-2,2'-bipyridine})_3]$ 、 $[\text{Fe}(5,5' - \text{diphenyl-2,2'-bipyridine})_3]$ 、 $[\text{Fe}(5,5' - \text{diamino-2,2'-bipyridine})_3]$ 、 $[\text{Fe}(5,5' - \text{dihydroxy-2,2'-bipyridine})_3]$ 、 $[\text{Fe}(5,5' - \text{dicarboxy-2,2'-bipyridine})_3]$ 、 $[\text{Fe}(5,5' - \text{dibromo-2,2'-bipyridine})_3]$ 等がある。

15

配位子がイミダゾールの場合、その配位数は、6である。イミダゾールは、置換してなくても良いし、置換基を導入してもよい。置換基を導入することにより、例えば、溶解度や酸化還元電位等を調整することが可能となる。置換位置としては、2位、4位および5位がある。前記置換基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基、アミノ基等のアミン基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、カルボキシ基および臭素、塩素、ヨウ素などのハロゲン基がある。

イミダゾール鉄錯体の例としては、例えば、 $[\text{Fe}(\text{imidazole})_6]$ 、 $[\text{Fe}(4\text{-methyl-imidazole})_6]$ 、 $[\text{Fe}(4\text{-phenyl-imidazole})_6]$ 、 $[\text{Fe}(4\text{-amino-imidazole})_6]$ 、 $[\text{Fe}(4\text{-hydroxy-imidazole})_6]$ 、 $[\text{Fe}(4\text{-carboxy-imidazole})_6]$ 等がある。

dazole)₆], [Fe(4-bromo-imidazole)₆] 等がある。

前記アミノ酸としては、例えば、アルギニン (L-Arg) がある。アルギニン鉄錯体は、溶解性が高いという利点を一般的に持つ。また、混合配位子として、例えば、ビピリジンとイミダゾールの組み合わせ、ビピリジンとアミノ酸の組み合わせがあり、具体例として、[Fe(imidazole)₂(bipyridine)₂], [Fe(L-Arg)₂(bipyridine)₂] がある。混合配位子を用いると錯体に様々な性質を付与でき、例えば、アルギニンを用いると錯体の溶解性が向上する。

10 (ルテニウム錯体)

ルテニウム錯体の配位子としては、例えば、ビピリジン、イミダゾール、アミノ酸、フェナントロリン、エチレンジアミン等の含窒素配位子があげられる。前記ビピリジン、イミダゾール、アミノ酸、フェナントロリン、エチレンジアミンを組み合わせると混合配位子としてもよい。

配位子がビピリジンの場合、配位数は、6 である。ビピリジンは、置換してなくても良いし、置換基を導入してもよい。置換基を導入することにより、例えば、溶解度や酸化還元電位等を調整することが可能となる。置換位置としては、4、4' 位および 5、5' 位がある。前記置換基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基、アミノ基等のアミン基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、カルボキシ基および臭素、塩素、ヨウ素などハロゲン基がある。

25 ビピリジニルルテニウム錯体の例としては、例えば、[Ru(bipyridine)₃], [Ru(4,4' - dimethyl-2,2'-bipyridine)₃], [Ru(4,4' - diphen

yl-2,2'-bipyridine)₃], [Ru(4,4' - diamino-2,2'-bipyridine)₃],
[Ru(4,4' - dihydroxy-2,2'-bipyridine)₃], [Ru(4,4' - dicarboxy-
2,2'-bipyridine)₃], [Ru(4,4' - dibromo-2,2'-bipyridine)₃], [Ru
(5,5' - dimethyl-2,2'-bipyridine)₃], [Ru(5,5' - diphenyl-2,2'-b
5 ipyridine)₃], [Ru(5,5' - diamino-2,2'-bipyridine)₃], [Ru(5,5'
- dihydroxy-2,2'-bipyridine)₃], [Ru(5,5' - dicarboxy-2,2'-bipy
ridine)₃], [Ru(5,5' - dibromo-2,2'-bipyridine)₃] 等がある。

配位子がイミダゾールの場合、配位数は、6である。イミダゾー
10 ルは、置換してなくても良いし、置換基を導入してもよい。置換基
を導入することにより、例えば、溶解度や酸化還元電位等を調整す
ることが可能となる。置換位置としては、2位、4位および5位が
ある。前記置換基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等
のアルキル基、フェニル基、アミノ基等のアミン基、ヒドロキシ基、
15 メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシル基、カルボキシル基およ
び臭素、塩素、ヨウ素などハロゲン基がある。

イミダゾールルテニウム錯体の例としては、例えば、[Ru(imidazo
le)₆], [Ru(4-methyl-imidazole)₆], [Ru(4-phenyl-imidazole)₆], [R
u(4-amino-imidazole)₆], [Ru(4-hydroxy-imidazole)₆], [Ru(4-car
20 boxy-imidazole)₆], [Ru(4-bromo-imidazole)₆] 等がある。

前記アミノ酸としては、例えば、アルギニン (L-Arg) があ
る。アルギニンルテニウム錯体は、溶解性が高いという利点を持つ。
また、混合配位子として、例えば、ピピリジンとイミダゾールの組
み合わせ、ピピリジンとアミノ酸の組み合わせがあり、具体例とし
25 ては、[Ru(imidazole)₂(bipyridine)₂], [Ru(L-Arg)₂(bipyridine)₂]
がある。混合配位子を用いると錯体に様々な性質を付与でき、例え

ば、アルギニンを用いると錯体の溶解性が向上する。

つぎに、前記センサに使用される酸化還元酵素は、特に制限されず、測定対象により適宜決定され、例えば、グルコースオキシダーゼ、グルコースデヒドロゲナーゼ、乳酸脱水素酵素、コレステロールオキシダーゼ等がある。

つぎに、前記センサの前記酸化還元反応検出手段は、特に制限されず、例えば、電極センサの場合、前記酸化還元反応検出手段は、前記メディエータが酸化若しくは還元されることによりに生じる電流を検知する電極であり、比色センサの場合、前記酸化還元反応検出手段は、酸化若しくは還元により発色する色素である。

前記センサの構成は、特に制限されず、一般的な構成が採用できる。

まず、電極センサの基本的な構成例を、図 3 に示す。図示のように、この電極センサ 3 では、基板 3 1 の上に、一对の電極（作用極 3 2 と参照極 3 3）が形成され、その上に、酸化還元酵素およびメディエータを含む試薬層が形成されている。この電極センサは、本発明の容器に収納されており、使用時に取り出して測定器にセットされる。そして、測定対象試料を前記試薬層 3 4 に付着させれば、前記酸化還元酵素によって酸化還元反応がおこり、これを電流値の変化として前記電極 3 2, 3 4 でとらえ、前記測定器で所定の成分濃度に変換して表示する。

25

図 4 に、比色センサの基本的な構成例を示す。図示のように、こ

の比色センサ 4 では、基板 4 1 の上に、酸化還元酵素、発色剤（前記酵素の基質）およびメディエータを含む試薬層 4 2 が形成されている。この比色センサは、使用時に本発明の容器から取り出だされ、そして、測定対象試料を前記試薬層 4 2 に付着させれば、前記酸化還元酵素によって酸化還元反応がおこり、前記発色剤が発色する。この発色の程度を、分光光度計等の光学測定装置で測定して所定の成分濃度に換算する。

前記センサにおいて、試薬層 3 4、4 2 は、その他の成分を含有していてもよく、例えば、親水性ポリマー、緩衝剤、安定剤等を含

10 有していてもよい。

実施例

つぎに、本発明の実施例について説明する。

15 （実施例 1）

（透明容器）

図 5 に示す容器であって、全体が透明である容器を、材料としてポリプロピレンを用い、射出成型で作製した。この容器の全体大きさは、幅 20 mm×長さ 40 mm×高さ 55 mm であり、上部円形

20 開口の内径は 16 mm である。

（底部のみ透明の容器）

図 5 に示す容器であって、底部のみを透明とした容器を、材料としてポリプロピレンを用い、遮光性の胴部と透明の底部とを別部品として射出成形により作製し、それらを超音波溶着により接着することにより作製した。この容器の全体大きさは、幅 20 mm×長さ

25

40 mm×高さ55 mmであり、上部円形開口の内径は16 mmである。

前記透明容器および底部のみ透明の容器に、メディエータとして
5 ルテニウム錯体を使用したグルコース電極センサ若しくはフェリシ
アン化カリウムを使用したグルコース電極センサを入れて室内で4
日間放置し、その後、グルコース溶液の濃度を測定した。さらに、
容器の対照として、遮光ボトルに前記両センサを入れて、前記と同
様にしてグルコース溶液の濃度を測定した。これらの結果を、下記
10 の表2から表5に示す。なお、底部のみ透明の容器は、底部を下にし
て立てて放置した。前記両電極センサは、以下の方法で製造した。
また、グルコース溶液の濃度の測定は、下記の条件で行った。

(グルコース電極センサの作製)

15 グルコース電極センサとして、基板上に、第1電極、第2電極、
試薬層、およびキャピラリーが形成されたものを作製した。第1電極
および第2電極は、基板上にカーボンインクをスクリーン印刷した
後に乾燥させることにより形成した。キャピラリーの容積は、0.3
μLに設定した。試薬層は、電子伝達層（メディエータ層）および
20 酵素含有層からなる2層構造とした。電子伝達層は、基板上に電子
伝達物質（メディエータ：ルテニウム錯体若しくはフェリシアン化
カリウム）を含む第1材料液0.4 μLを塗布した後、これを送風
乾燥（30℃、10%Rh）することにより形成した。酵素含有層
は、電子伝達層上に、酸化還元酵素を含む第2材料液0.3 μLを
25 塗布した後、これを送風乾燥（30℃、10%Rh）することによ
り形成した。

第 1 材料液は、下記表 1 の①～④を番号通りの順序で混合した混合液を 1 から 3 日放置した後、この混合液に電子伝達物質を添加することにより調製した。第 2 材料液は、酸化還元酵素を 0.1% CHAPS に溶解させることにより調製した。

5

(表 1)

(第 1 材料液の組成 (電子伝達物質を除く))

	①SWN溶液		②CHAPS溶液		③蒸留水	④ACES溶液	
	濃度	容量	濃度	容量		濃度	容量
10	1.2%	250 μ L	10%	25 μ L	225 μ L	200mM	500 μ L

前記表 1 において、SWN はルーセントタイトであり、CHAPS は 3-[(3-choamidopropyl)dimethylammonio]-1-propanesulfonate であり、ACES は N-(2-acetamido)-2-aminoetanesulfonic acid である。SWN は、コープケミカル (株) の製品番号「3150」を使用し、CHAPS は、同仁化学研究所の製品番号「KC062」を使用し、ACES は、同仁化学研究所の製品番号「ED067」を使用した。なお、ACES 溶液は pH が 7.5 となるように調製した。

ルテニウム (Ru) 錯体としては、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (同仁化学研究所製「LM722」) を使用した。フェリシアン化カリウム ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]$) としては、ナカライテスク (株) 製「28637-75」を使用した。酸化還元酵素としては、CyGDH を使用した。CyGDH は、 α サブユニット、 β サブユニットおよび γ サブユニットからなるものである。

(グルコース溶液濃度の測定)

測定器 (テスター) に前記電極センサをセットし、0 mg / d L (デシリットル) と 600 mg / d L との二種類の濃度のグルコース溶液を測定した。なお、測定値は、電極に定電位 (200 mV) を印加 10 秒後の電流値 (μ A) である。

(表 2)

グルコース濃度 (0 mg / d L)

Ru 錯体使用センサ

10	サンプル	透明容器	底部のみ透明の容器	遮光ボトル
		(μ A)	(μ A)	(μ A)
	1	0.17	0.16	0.21
	2	0.19	0.18	0.14
	AVG	0.18	0.17	0.17
15	SD	0.01	0.01	0.03
	CV (%)	5.94	8.32	19.67

(表 3)

グルコース濃度 (600 mg / d L)

20 Ru 錯体使用センサ

20	サンプル	透明容器	底部のみ透明の容器	遮光ボトル
		(μ A)	(μ A)	(μ A)
	1	9.83	9.43	9.76
	2	9.24	9.60	9.97
25	3	9.35	9.40	9.22
	4		9.53	9.59

AVG	9.48	9.49	9.64
SD	0.26	0.09	0.27
CV (%)	2.71	0.97	2.84

5 (表4)

グルコース濃度 (0 mg / d L)

フェリシアン化カリウム使用センサ

	サンプル	透明容器	底部のみ透明の容器	遮光ボトル
		(μ A)	(μ A)	(μ A)
10	1	8.68	2.16	1.76
	2	9.72	2.05	1.99
	3	8.89	2.30	1.59
	AVG	9.10	2.17	1.78
	SD	0.45	0.13	0.16
	CV (%)	4.93	5.77	9.15

(表5)

グルコース濃度 (600 mg / d L)

フェリシアン化カリウム使用センサ

	サンプル	透明容器	底部のみ透明の容器	遮光ボトル
		(μ A)	(μ A)	(μ A)
20	1	18.38	11.01	11.67
	2	14.27	11.95	11.98
	3	20.19	11.25	11.06
	AVG	17.61	11.40	11.57
25	SD	2.48	0.40	0.38

C V (%) 1 4 . 0 8 3 . 5 0 3 . 3 0

前記表 2 から表 5 に示すように、フェリシアン化カリウム使用電極センサを透明容器に入れて室内で 4 日間放置すると、フェリシアン化カリウムが、光によってフェロシアン化カリウムに変化し、Back Ground電流（グルコース濃度 0 m g / d L の時の電流）の大幅な増加が確認された。これは、グルコース濃度換算で、+ 5 0 % もの正誤差を生ずることを意味する。また、底部のみが透明の容器に入れて放置した場合、Back Ground電流の増加は見られず、正誤差を生ずることなく正確に測定でき、かつ、測定値のばらつきが少なかった。一方、ルテニウム錯体使用電極センサでは、透明容器に入れて放置しても、Back Ground電流の増加はなく、正誤差を生ずることなく正確に測定でき、かつ、測定値のばらつきが少なかった。

15 （実施例 2）

以下に示すようにして 2 種類の容器を作製し、それを用いて、実施例 1 と同様にしてグルコース溶液濃度の測定を行った。その結果を下記の表 6 から表 9 に示す。

20 （底部のみ半透明）

図 5 に示す容器であって、底部のみを半透明とした容器を、材料としてポリプロピレンを用い、底部のみ透明の容器と同様にして作製した。なお、底部を作製するにあたって、まず、顔料（カーボンブラック）を用いて、濃い目の黒色に色調したカラーペレットを作製した（ペレット中の顔料の割合；20 重量%）。センサ数が確認可能な限界点となるように、そのカラーペレットと無色のカラーペレ

ットとを混合比 5 : 1 0 0 で混合し、それを用いて底部を作製した。
この容器の全体大きさは、幅 2 0 m m × 長さ 4 0 m m × 高さ 5 5 m m であり、上部円形開口の内径は 1 6 m m である。

5 (底部のみ透明 (紫外線吸収剤添加))

図 5 に示す容器であって、底部のみ透明 (紫外線吸収剤添加) とした容器を、材料としてポリプロピレンを用い、底部のみ透明の容器と同様にして作製した。なお、底部には、前記材料に 2 (2' -ヒドロキシ-5' -メチルフェニル)ベンゾトリアゾール (3 重量%)
10 を加えたものを使用した。この容器の全体大きさは、幅 2 0 m m × 長さ 4 0 m m × 高さ 5 5 m m であり、上部円形開口の内径は 1 6 m m である。

(表 6)

15 グルコース濃度 (0 m g / d L)

R u 錯体使用センサ

サンプル	底部のみ半透明	底部のみ透明 (紫外線吸収剤添加)
	(μ A)	(μ A)
1	0 . 1 9	0 . 1 7
20 2	0 . 1 8	0 . 1 8
A V G	0 . 1 9	0 . 1 8
S D	0 . 0 1	0 . 0 1
C V (%)	3 . 8 2	4 . 0 4

25 (表 7)

グルコース濃度 (6 0 0 m g / d L)

Ru 錯体使用センサ

サンプル	底部のみ半透明	底部のみ透明 (紫外線吸収剤添加)	
		(μA)	(μA)
5	1	9. 7 1	9. 2 4
	2	9. 2 8	9. 8 5
	3	9. 4 6	9. 4 6
	4	9. 6	9. 5 3
	A V G	9. 5 1	9. 5 2
10	S D	0. 1 9	0. 2 5
	C V (%)	1. 9 5	2. 6 5

(表 8)

グルコース濃度 (0 m g / d L)

フェリシアン化カリウム使用センサ

サンプル	底部のみ半透明	底部のみ透明 (紫外線吸収剤添加)	
		(μA)	(μA)
15	1	2. 1 3	1. 9 7
	2	1. 8 6	2. 0 7
	3	2. 1	2. 3 4
20	A V G	2. 0 3	2. 1 3
	S D	0. 1 5	0. 1 9
	C V (%)	7. 2 9	9. 0 0

(表 9)

25 グルコース濃度 (6 0 0 m g / d L)

フェリシアン化カリウム使用センサ

サンプル	底部のみ半透明	底部のみ透明(紫外線吸収剤添加)
	(μ A)	(μ A)
1	1 2 . 3 2	1 1 . 8 6
2	1 1 . 9 8	1 2 . 1 1
5 2	1 1 . 2 2	1 1 . 0 3
A V G	1 1 . 8 4	1 1 . 6 7
S D	0 . 4 6	0 . 4 0
C V (%)	3 . 8 8	3 . 9 0

- 10 前記表 6 から表 9 に示すように、どちらの容器を使用した場合でも、フェリシアン化カリウム使用センサ、ルテニウム錯体使用センサの Back Ground 電流の増加は見られず、正誤差を生ずることなく正確に測定でき、かつ、測定値のばらつきが少なかった。

15 産業上の利用可能性

本発明の容器によれば、外部からセンサの残量等を確認することができ、便利である。

請求の範囲

1. センサを収納するためのセンサ容器であって、その一部若しくは全部が透明若しくは半透明である容器。

5

2. 前記透明部に、前記センサの数量を測定するための目盛を有する請求の範囲 1 記載の容器。

3. 容器本体と蓋とを含む請求の範囲 1 記載の容器。

10

4. 前記センサが耐光性を有するセンサである請求の範囲 1 記載の容器。

15

5. 前記耐光性を有するセンサが、酸化還元酵素と、酸化還元による電子の授受を媒介するメディエータと、前記酸化還元反応を検出する検出手段とを有し、前記メディエータが、耐光性遷移金属錯体である請求の範囲 4 記載の容器。

20

6. 前記耐光性遷移金属錯体が、ルテニウム錯体である請求の範囲 5 記載の容器。

25

7. 前記酸化還元反応検出手段が、前記メディエータが酸化若しくは還元されることによりに生じる電流を検知する電極であり、センサが電極センサである請求の範囲 5 記載の容器。

8. 前記酸化還元反応検出手段が、酸化若しくは還元により発色

する前記酸化還元酵素の基質であり、センサが比色センサである請求の範囲 5 記載の容器。

9. 容器の底部のみが、透明若しくは半透明である請求の範囲 1 記載の容器。

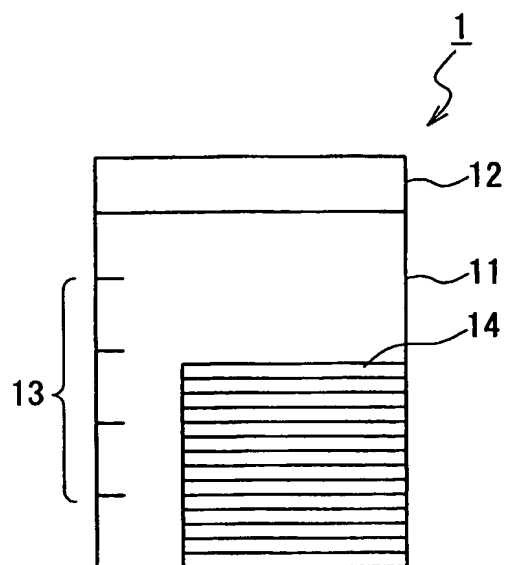


FIG. 1

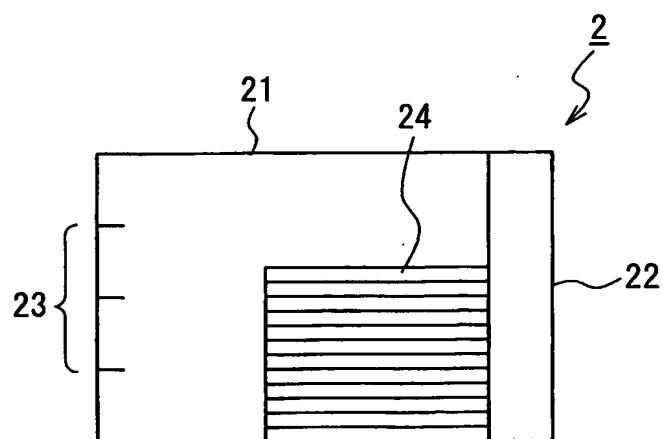


FIG. 2

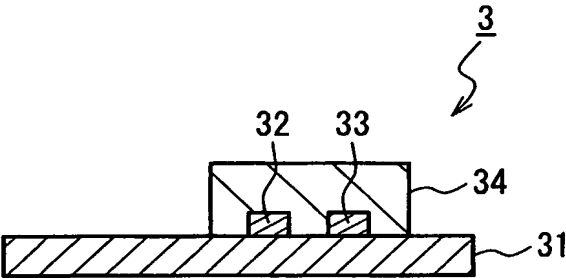


FIG. 3

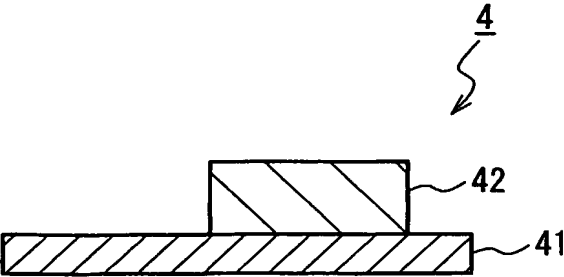


FIG. 4

FIG. 5A

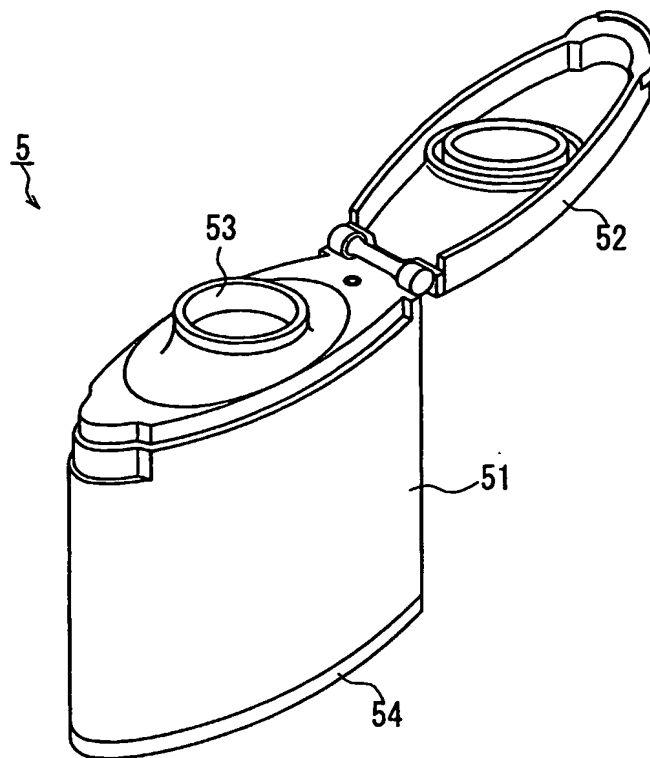
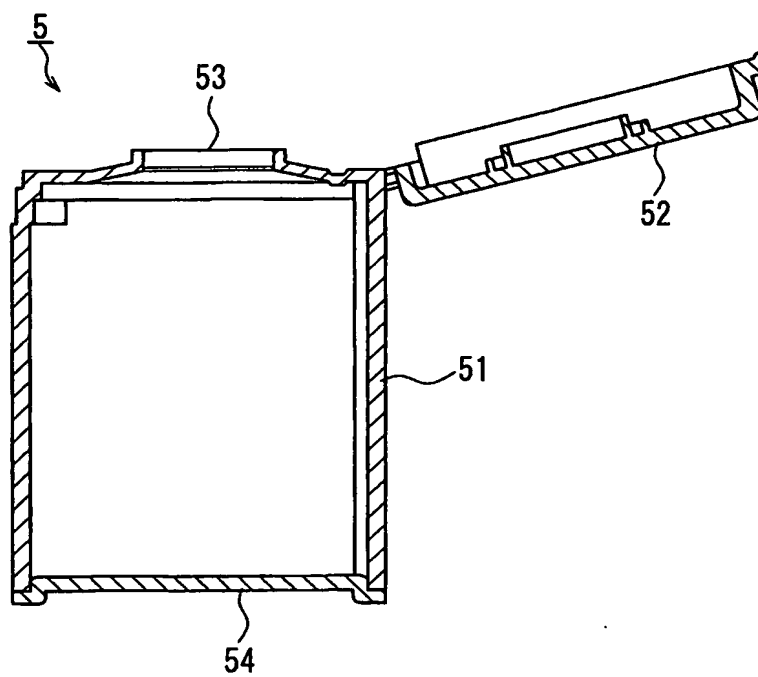


FIG. 5B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G01N27/28, G01N27/327, G01N21/78, G01N21/77

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G01N27/26-27/49, G01N21/78, G01N21/77, B65D83/02-83/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-314711 A (Gunze Ltd.), 14 November, 2000 (14.11.00), Claim 6; Fig. 1 (Family: none)	1, 3, 4, 9
X	JP 6-222035 A (Japan Vilene Co., Ltd.), 12 August, 1994 (12.08.94), Par. No. [0017]; Fig. 4 (Family: none)	1, 4, 9
X	JP 2003-42994 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 February, 2003 (13.02.03), Claim 15; Par. No. [0083]; Fig. 14 (Family: none)	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 July, 2004 (30.07.04)

Date of mailing of the international search report
17 August, 2004 (17.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004150

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2003-215086 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 30 July, 2003 (30.07.03), Claim 39; Par. No. [0109]; Figs. 1, 9 (Family: none)	1, 2, 3, 4, 5, 7, 9
Y	JP 2001-141686 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 October, 2001 (10.10.01), Figs. 1, 3; Claims; Par. No. [0018] (Family: none)	1-9
Y	JP 47-32548 Y1 (Mitsubishi Metal Mining Co., Ltd.), 30 September, 1972 (30.09.72), Column 2, lines 20 to 24; Figs. 1, 2 (Family: none)	1, 3, 9
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 19772/1980 (Laid-open No. 123118/1981) (Tomonobu FUKUDA), 19 September, 1981 (19.09.81), Page 4, lines 13 to 15; Fig. 7 (Family: none)	2
Y	JP 9-222410 A (Asulab S.A), 26 August, 1997 (26.08.97), Claims; Par. No. [0013] & AU 1018697 A & DE 69700169 C & FR 2744219 A1 & CA 2196391 A & EP 787984 A1 & AU 7079747 B	4-7
Y	JP 9-184837 A (Kyoto Daiichi Kagaku Co., Ltd.), 15 July, 1997 (15.07.97), Full text; Figs. 1 to 5 (Family: none)	8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G01N27/28, G01N27/327, G01N21/78, G01N21/77

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G01N27/26-27/49, G01N21/78, G01N21/77,
B65D83/02-83/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-314711 A(グンゼ株式会社) 2000.11.14 請求項6、第1図 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 9
X	JP 6-222035 A(日本バイリーン株式会社) 1994.08.12 段落番号【0017】、第4図 (ファミリー無し)	1, 4, 9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.07.2004

国際調査報告の発送日

17. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

黒田 浩一

2 J

9218

電話番号 03-3581-1101 内線 3251

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-42994 A(松下電器産業株式会社) 2003.02.13 請求項15、段落番号【0083】、第14図 (ファミリーなし)	1
P、X	JP 2003-215086 A(松下電器産業株式会社) 2003.07.30 請求項39、段落番号【0109】、第1図、第9図 (ファミリーなし)	1, 2, 3, 4, 5, 7, 9
Y	JP 2001-141686 A(松下電器産業株式会社) 2001.10.10 第1図、第3図、特許請求の範囲、段落番号【0018】 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 47-32548 Y1 (三菱金属工業株式会社) 1972.09.30 第2欄第20行~24行、第1, 2図 (ファミリーなし)	1, 3, 9
Y	日本国実用新案登録出願55-19772号 (日本国実用新案登録出願公 開56-123118号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影し たマイクロフィルム (福田知信) 1981.09.19 第4頁第13~15行、第7図 (ファミリーなし)	2
Y	JP 9-222410 A (アスラブ ソシエテ アノニム) 1997.08.26 請求の範囲、段落番号【0013】 & AU 1018697A & DE 69700169 C & FR 2744219 A1 & CA 2196391 A & EP 787984 A1 & AU 7079747 B	4-7
Y	JP 9-184837 A(株式会社京都第一科学) 1997.07.15 全文、第1-5図 (ファミリーなし)	8